

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.184.198

Classification internationale : C 07 ~~g~~ — C 08 g

Composés organiques du silicium et leur procédé de production.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 10 octobre 1957, à 16^h 18^m, à Paris.

Délivré le 2 février 1959. — Publié le 17 juillet 1959.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 octobre 1956, aux noms de MM. Ronald Marston PIKE et Edward Lewis MOREHOUSE.)

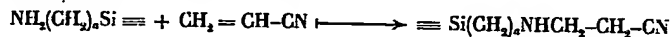
La présente invention a pour objet d'une manière générale la synthèse de nouveaux composés organiques du silicium. Plus particulièrement, elle a pour objet des procédés pour la production de composés organiques du silicium, renfermant parmi les autres groupes fonctionnels possibles, un groupe amino substitué lié à son ou à ses atomes de silicium par une liaison polyméthylénique renfermant au moins trois atomes de carbone.

La présente invention est basée, en partie, sur la découverte faite par la demanderesse, suivant laquelle on peut produire les composés organiques du silicium renfermant un groupe amino lié à son atome

de silicium par une liaison polyméthylénique renfermant trois atomes de carbone, en faisant réagir un composé aminoalkylé du silicium, renfermant le groupement :



dans lequel a est au moins égal à 3, avec des composés organiques à non saturation oléfinique en alpha-béta. On peut représenter graphiquement la réaction générale par l'équation suivante, qui représente, à titre illustratif, la réaction qui se passe entre un composé aminoalkylé du silicium et l'acrylonitrile



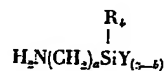
On peut mettre en œuvre le procédé de la demanderesse en formant un mélange du composé aminoalkylé du silicium et d'un composé organique à non saturation oléfinique en alpha-béta, dans des conditions telles qu'elles provoquent la réaction de ces produits. Il en résulte ou il se produit un composé organique du silicium renfermant un groupe amino organo-substitué lié à son atome de silicium par une liaison polyméthylénique renfermant au moins trois atomes de carbone, par addition du groupement



à l'atome de carbone bêta-oléfinique du composé organique non saturé de départ, et par addition d'hydrogène à son atome de carbone alpha-oléfinique.

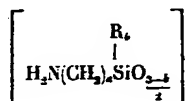
D'après les études de la demanderesse, on peut également appliquer la réaction de base à tous les composés organiques du silicium renfermant le groupement aminoalkylsilyle décrit ci-dessus. Les composés convenant le mieux pour le présent procédé sont les aminoalkylalkoxysilanes et les aminoalkylpolysiloxanes, comprenant les produits polymères qui renferment à la fois des motifs amino-

alkylsiloxanes et siloxanes hydrocarburé. Comme types des aminoalkylalkoxysilanes que l'on peut utiliser comme produits organiques du silicium de départ, on peut citer les composés représentés par la formule de structure



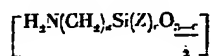
dans laquelle R représente un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc., ou bien un groupe aryle, tel que phényle, naphthyle, tolyle, etc., Y représente un groupe alkoxy, tel que méthoxy, éthoxy, propoxy, etc., a est un nombre entier au moins égal à 3 et de préférence compris entre 3 et 4, et b est un nombre entier compris entre 0 et 2 et de préférence entre 0 et 1. Comme exemples illustratifs de tels aminoalkylalkoxysilanes, on peut citer le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le gamma-aminopropyltripropoxysilane, le gamma-aminopropyléthyl-diéthoxysilane, le gamma-aminopropylphényl-diéthoxysilane, le delta-aminobutyltriéthoxysilane, le delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane, le delta-aminobutyléthyl-diéthoxysilane, le delta-aminobutylphényl-diéthoxysilane, etc.

Comme types des aminoalkylpolysiloxanes pouvant être utilisés comme produits organiques du silicium servant de produits de départ, il y a les polysiloxanes renfermant le motif de structure suivant :



où R , a et b ont la même signification et les mêmes valeurs que celles indiquées ci-dessus. On prépare de tels polysiloxanes par hydrolyse et condensation des aminoalkylalkoxysilanes décrits ci-dessus, ou par cohydrolyse et co-condensation de tels aminoalkylalkoxysilanes avec d'autres silanes hydrolysables, et ils peuvent comprendre : les aminoalkylpolysiloxanes de la variété trifonctionnelle (c'est-à-dire dans laquelle $b=0$), les aminoalkylalkyl- et aminoalkylarylpolysiloxanes de la variété difonctionnelle, qui comprennent les polysiloxanes cycliques ou linéaires (c'est-à-dire dans lesquels $b=1$), et les aminoalkyldialkyl-, aminoalkyldiaryl- et aminoalkylaryldialkylpolysiloxanes linéaires de la variété monofonctionnelle (c'est-à-dire dans laquelle $b=2$), de même que les mélanges de composés produits par co-hydrolyse d'aminoalkylsilanes difonctionnels, trifonctionnels et monofonctionnels.

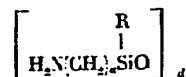
On peut décrire d'une manière plus précise les aminoalkylsiloxanes de la variété trifonctionnelle, convenant comme produits de départ, comme renfermant le motif de structure suivant :



dans lequel a a la valeur indiquée plus haut, Z représente un groupe hydroxyle et/ou alkoxy, et c a une valeur moyenne comprise entre 0 et 1,0 et peut atteindre 2, mais est de préférence comprise entre 0,1 et 1. On peut préparer les aminoalkylpolysiloxanes de ce genre, qui sont essentiellement exempts de groupes alkoxy ou hydroxyle liés au silicium (c'est-à-dire dans lesquels $c=0$), par hydrolyse complète et condensation complète d'aminoalkyltrialkoxysilanes, tandis que l'on peut préparer les aminoalkylpolysiloxanes dans lesquels Z est surtout constitué par des groupes alkoxy, par hydrolyse partielle et condensation complète des mêmes silanes de départ. D'un autre côté, on peut préparer les aminoalkylpolysiloxanes, dans lesquels Z est surtout constitué par des groupes hydroxyle, par hydrolyse essentiellement complète et condensation partielle des mêmes aminoalkyltrialkoxysilanes. A titre d'exemple illustratif on peut préparer un gamma-aminopropylpolysiloxane, renfermant des groupes éthoxy liés au silicium, en hydrolysant du gamma-aminopropyltriéthoxysilane avec une quan-

tité d'eau insuffisante pour réagir avec tous les groupes éthoxy liés au silicium, présents dans le silane de départ, et en condensant ensuite l'hydrolysat ainsi produit pour obtenir le polymère désiré.

On peut décrire plus exactement les aminoalkylpolysiloxanes de la variété difonctionnelle de départ pouvant convenir, qui comprennent les polysiloxanes cycliques et linéaires, par la formule de structure suivante :

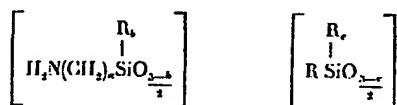


dans laquelle R et a ont la signification et la valeur indiquées plus haut et d est un nombre entier au moins égal à 3 et pouvant atteindre 7 dans le cas des aminoalkylpolysiloxanes cycliques, et plus dans le cas des aminoalkylpolysiloxanes linéaires. On peut préparer de tels aminoalkylpolysiloxanes cycliques et linéaires par hydrolyse et condensation des aminoalkylalkyl- ou aminoalkylaryldialkoxysilanes. En hydrolysant et en condensant, il se forme un produit formé d'un mélange de polysiloxanes cycliques et linéaires, d'où l'on peut récupérer le polysiloxane désiré. Comme exemples des aminoalkylsiloxanes cycliques convenant pour être utilisés dans le procédé de la demanderesse comme composés organiques du silicium de départ, on peut citer le tétramère cyclique du gamma-aminopropylméthylsiloxane, le tétramère cyclique du delta-aminobutylphénylsiloxane, etc. Comme exemples d'aminoalkylpolysiloxanes linéaires pouvant convenir, on peut citer le gamma-aminopropylméthylpolysiloxane, le gamma-aminopropyléthylpolysiloxane, le delta-aminobutylméthylpolysiloxane, etc.

Parmi les aminopolysiloxanes linéaires de départ appropriés, on peut citer les polysiloxanes bloqués en position terminale par des groupes alkyle, alkoxy et hydroxyle, qui renferment de 1 à 3 de ces groupes liés aux atomes de silicium terminaux des molécules des chaînes polymères. On peut donc utiliser comme produits de départ les aminoalkylpolysiloxanes linéaires bloqués en position terminale, comme le gamma-aminopropyléthylpolysiloxane bloqué en position terminale par un groupe monoéthoxy, ou le delta-aminobutylméthylpolysiloxane bloqué en position terminale par un groupe méthyldiéthoxysilyle, ou le gamma-aminopropylphénylpolysiloxane bloqué en position terminale par un groupe monoéthoxydiméthylsilyle, etc. On peut préparer les aminoalkylalkyl- et aminoalkylarylpolysiloxanes linéaires bloqués en position terminale en équilibrant des aminoalkylsiloxanes cycliques avec des composés du silicium renfermant principalement des groupes alkoxy liés au silicium, ou par co-hydrolyse et condensation de trialkylalkoxysilanes avec des aminoalkylalkyl- ou aminoalkylaryldiéthoxysilanes.

On peut préparer des polysiloxanes linéaires bloqués en position terminale par des groupes hydroxy en chauffant avec de l'eau des aminoalkylpolysiloxanes linéaires ou cycliques.

On peut décrire les aminoalkylpolysiloxanes copolymères, convenant comme produits de départ comme renfermant les deux motifs de structure suivants :

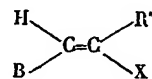


dans lesquels R_1 , a et b ont la même signification et les mêmes valeurs que ci-dessus, R' représente soit un groupe alkyle, soit un groupe aryle comme R_2 , et e est un nombre entier compris entre 0 et 2. Les copolymères utilisables comme composés organiques du silicium, servant de produits de départ dans le procédé de la demanderesse, peuvent renfermer divers motifs de siloxanes combinés, tels que des motifs d'aminosiloxane trifonctionnel (dans lesquels $b=0$), avec des motifs d'alkyl-, aryl-, ou aryl- et alkylsiloxanes mixtes trifonctionnels (dans lesquels $e=0$), ou avec des motifs d'alkyl-, aryl-, ou aryl et alkylsiloxane mixte difonctionnels (dans lesquels $e=1$). Ces copolymères peuvent aussi renfermer divers motifs de siloxane combinés; des motifs d'aminosiloxane difonctionnels (dans lesquels $b=1$), avec des motifs d'alkyl-, aryl-, ou alkyl- et arylsiloxane mixtes trifonctionnels (dans lesquels $e=0$), ou avec des motifs d'alkyl-, aryl-, ou alkyl- et arylsiloxanes mixtes difonctionnels (dans lesquels $e=1$).

Les copolymères qui renferment des motifs d'aminosiloxane trifonctionnels ou d'autres motifs de siloxane sont de préférence préparés par co-hydrolyse et co-condensation des alkoxysilanes correspondants pris comme produits de départ. De tels polymères peuvent renfermer des groupes alkoxy ou hydroxyle liés au silicium, ou bien ils peuvent comprendre des produits à peu près complètement condensés. On prépare de préférence les siloxanes copolymères linéaires et cycliques par hydrolyse séparée et condensation d'un aminoalkylalkyldialkoxysilane, ou d'un aminoalkylaryldialkoxysilane et du dialkyldialkoxysilane ou diaryldialkoxysilane en aminoalkylsiloxanes cycliques et dialkylsiloxanes ou diarylsiloxanes cycliques, puis en équilibrant ensuite les mélanges de ces siloxanes cycliques en copolymères linéaires. De tels copolymères linéaires peuvent également renfermer des groupes terminaux de chaînes ou de blocage terminaux, tels que des groupes alkyle, alkoxy, ou hydroxyle.

Les composés organiques à non saturation oléfinique en alpha-béta que l'on peut utiliser comme

l'un des produits de départ dans le procédé de la demanderesse sont ceux de ces composés qui renferment un groupe organique fonctionnel lié à au moins un de leurs atomes de carbone oléfiniques. On peut décrire graphiquement de tels composés par la formule suivante :



dans laquelle R' représente soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle, X représente un groupe organique fonctionnel, tel qu'un groupe nitrile ou un groupe carbonyle substitué, comme par exemple un qui soit représenté par la structure suivante :



dans laquelle D représente soit de l'hydrogène, soit un groupe alkyle, aryle, alkoxy, aryloxy, ou amino, et B représente soit un atome d'hydrogène, soit un groupe alkyle, aryle, ou un groupe organique fonctionnel comme X . Comme exemples de composés organiques à non saturation oléfinique en alpha-béta utilisables dans le présent procédé, on peut citer : l'acrylonitrile, le crotononitrile, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylamide, le cinnamate d'éthyle, le maléate de diéthyle, la méthyl vinyl cétone, etc.

On peut utiliser le composé organique à non saturation oléfinique et le composé aminoalkylé du silicium, pris comme produits de départ, en quantités représentant de 1 à 3 équivalents chimiques du composé non saturé (exprimés en groupes oléfiniques) par équivalent chimique du composé aminoalkylé du silicium (exprimés en groupes amino). La demanderesse utilise de préférence les produits de départ en quantités chimiquement équivalentes égales. Cependant, on peut aussi utiliser des quantités de produits de départ autres que celles indiquées ci-dessus, bien que l'on n'en tire aucun avantage en rapport.

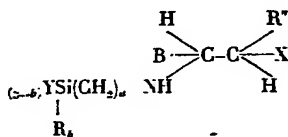
La réaction entre un composé organique à non saturation oléfinique en alpha-béta et un composé amino-alkylé du silicium est faiblement exothermique, et on peut l'effectuer à des températures aussi basses que 10 °C et à des températures allant jusqu'à 150 °C, ou au-dessus. Pour mettre en œuvre le présent procédé, la demanderesse préfère effectuer la réaction à des températures comprises entre 30 et 80 °C environ. On peut effectuer la réaction à des températures en dehors de la gamme indiquée ci-dessus, mais il n'en résulte aucun avantage apparent.

On peut mettre en œuvre le présent procédé en effectuant la réaction entre les produits de départ

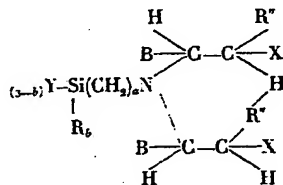
au sein d'un composé organique liquide qui soit miscible avec eux, mais qui ne soit pas réactif. Les solvants pouvant convenir sont les hydrocarbures aromatiques, comme le benzène, le toluène, etc., et les dialkyl éthers, comme le diéthyl éther, le diisopropyl éther, etc. La quantité de composés organiques liquides que l'on peut utiliser dans ce procédé n'est pas étroitement déterminante, et peut varier dans une large gamme. On peut utiliser depuis 50 jusqu'à 200 parties environ de tels composés, pour 100 parties de produits de départ.

Dans la mise en pratique du procédé objet de la présente invention, la demanderesse préfère utiliser comme produits organiques de départ à non saturation oléfinique en alpha-béta ceux de ces composés qui renferment seulement un groupe organique fonctionnel, lié à un de ses atomes de carbone oléfiniques. En outre, lorsque le groupe organique fonctionnel lié à un atome de carbone oléfinique des produits de départ est un groupe aldéhyde ou cétone, on a constaté qu'il se fait une réaction parallèle, c'est-à-dire entre ce groupe et le groupe amino des composés du silicium de départ, pour former un composé méthylidène aminoalkylé du silicium. Dans le présent procédé, cette réaction accessoire est nuisible, et on peut la limiter en inactivant d'abord le groupe aldéhyde ou cétone vis-à-vis de ces réactions par des procédés connus, en effectuant la réaction et en récupérant ensuite le groupe aldéhyde ou cétone, ici encore par des procédés connus.

Les composés monomères de la présente invention sont des aminoalkylalkoxysilanes substitués, et on peut les représenter graphiquement par la formule suivante :



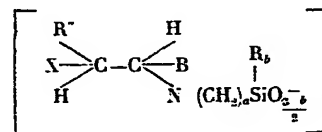
dans laquelle R, R'', X, B, Y, a et b ont les significations et valeurs indiquées ci-dessus. Les composés monomères de la présente invention peuvent aussi comprendre les aminoalkylalkoxysilanes bis-substitués, représentés par la formule suivante :



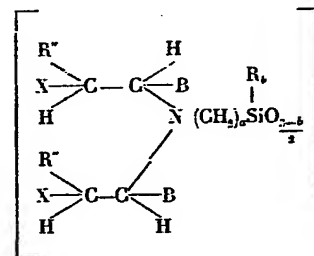
dans laquelle de nouveau R, R'', X, B, Y, a et b ont les significations et valeurs définies ci-dessus.

Comme exemples de tels aminoalkylalkoxysilanes substitués, on peut citer le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane; le gamma-(N,N-di-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane; le delta-(N-2-carbométhoxyéthyl)-aminobutyltriéthoxysilane; le gamma-(N-2-amidoéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane; le delta-(N-2-cyanoéthyl)-aminobutylméthyl-diéthoxysilane; le delta-(N-1-phényl-2-carbométhoxyéthyl)-aminobutylméthyl-diéthoxysilane, etc.

Les composés polymères faisant l'objet de la présente invention, que l'on peut préparer par hydrolyse des aminoalkylalkoxysilanes substitués décrits ci-dessus, ou par réaction des composés organiques à non saturation oléfiniques en alpha-béta avec les aminoalkylpolysiloxanes, ont les motifs de structure suivants :

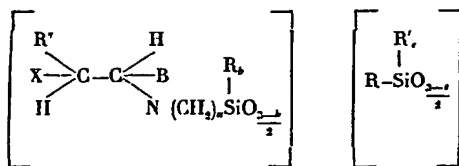


et :



dans lesquels R, R'', X, B, a et b ont les significations et valeurs indiquées ci-dessus. Comme exemples de tels polysiloxanes, on peut citer le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)aminopropylpolysiloxane; le gamma-(N,N-di-2-carbométhoxyéthyl)aminopropylpolysiloxane; le delta-(N-2-amidoéthyl)aminobutylpolysiloxane; le delta-(N-2-cyanoéthyl)aminobutylpolysiloxane; le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)aminopropylméthylpolysiloxane linéaire, ainsi que leurs polymères linéaires; les delta-(N-1-phényl-2-carbométhoxyéthyl)aminobutylphénylsiloxanes cyclique et linéaire; les gamma-(N-2-amidoéthyl)-aminopropyléthylsiloxanes linéaire et cyclique, etc., ainsi que les disiloxanes correspondants.

Les composés polymères faisant l'objet de cette invention renferment l'un ou l'autre des motifs polymères décrits immédiatement ci-dessus, et des motifs d'hydrocarbylpolysiloxane. A titre explicatif, les aminoalkylsiloxanes monosubstitués copolymères sont représentés par les motifs suivants :



dans lesquels R, R', R'', X, B, a b et e, ont les significations et les valeurs définies plus haut. De tels polymères comprennent, entre autres, le gamma - (N - 2 - carbométhoxyéthyl) - aminopropylméthylsiloxane; le delta - (N - 2 - amidoéthyl)aminobutyléthylsiloxane; et les huiles de diméthylpolysiloxane modifiées par du delta - (N - 2 - cyanoéthyl)amino-butylphénylsiloxane.

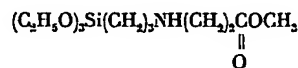
Les aminoalkylalkoxysilanes cyanoalkyl substitués, et les aminoalkylpolysiloxanes cyanoalkyl substitués faisant l'objet de l'invention de la demanderesse sont utilisés comme produits de départ pour préparer des aminoalkylalkoxysilanes aminoalkyl substitués, et des aminoalkylpoly siloxanes aminoalkyl substitués. On réalise ceci en faisant réagir les composés aminoalkylés du silicium, cyanoalkyl substitués, avec de l'hydrogène, sous une pression d'au moins 35 kg/cm². On peut effectuer cette réaction en présence d'ammoniac, et à une température au moins égale à 50 °C, et de préférence à une température comprise entre 90 et 120 °C environ.

Les composés faisant l'objet de la présente invention, y compris les composés aminoalkylés du silicium aminoalkyl substitués, sont utilisés comme apprêts pour les produits fibreux, particulièrement avec les fibres de verre utilisées en combinaison avec les résines thermodurcissables. Les polysiloxanes difonctionnels sont utilisés comme agents modifiant pour les huiles et les gommes de diméthylpolysiloxane, tandis que les disiloxanes monofonctionnels sont utilisés comme motifs de blocage d'extrémités de chaînes, pour les huiles de diméthylpolysiloxane. Les polysiloxanes trifonctionnels sont eux-mêmes utilisés comme résines thermodurcissables, ou bien on peut les utiliser pour modifier les résines thermodurcissables méthylées ou méthylphénylées connues, ces deux types étant utilisés comme enduits résistant aux dégradations causées par les températures élevées. On peut également utiliser les composés monomères et polymères faisant l'objet de la présente invention comme adhésifs et agents de floculation.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer la présente invention.

Exemple 1. — Réaction du gamma-aminopropyltriéthoxysilane avec l'acrylate de méthyle. — Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux, on charge 75,0 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane et 29,2 g d'acrylate de méthyle. On chauffe le mélange réactionnel à une température de 80 °C, tout en

agitant continuellement sous une pression de 2,0 mm de mercure; l'indice de réfraction du produit obtenu (82,9 g) est égal à 1,4311 à 25 °C, et sa viscosité est de 10 centipoises. On met le produit dans un ballon de 250 cm³, et on distille, sous pression réduite, au moyen d'une colonne à fractionner, jusqu'à ce que l'on ait recueilli 7,1 g d'une première fraction bouillant entre 55 °C (sous 0,55 mm de Hg) et 104 °D (sous 0,38 mm de Hg), et dont les indices de réfraction à 25 °C sont de 1,4187 à 1,4208. Sous une pression de 0,33 à 0,38 mm de Hg, et à une température de 109 à 111 °C, passe une deuxième fraction pesant 61,4 g, et dont l'indice de réfraction à 25 °C est égal à 1,4308; cette fraction est en outre identifiée comme étant du gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl) - aminopropyltriéthoxysilane :



Analyse pour C₁₃H₂₉NSiO₅ :

Calculé : C=50,8; H=9,5; N=4,6; Si=9,1;

Trouvé : C=51,0; H=9,7; N=4,4; Si=9,3.

Le spectre infra-rouge confirme la présence des groupes -NH-, -CH₃-, -CH₂-, -C-ester, -C-O-C-ester,



-Si(CH₂)₃- et -C-NH-C-.

On obtient aussi du résidu du ballon de 250 cm³ deux fractions bouillant à une température plus élevée, à savoir : 1° 6,8 g bouillant entre 130 °C (sous 0,33 mm de Hg) et 145 °C (sous 0,30 mm de mercure), indice de réfraction 1,4382 à 25 °C, et 2° 3,6 g bouillant entre 145 °C (sous 0,30 mm de Hg) et 167 °C (sous 0,9 mm de Hg), indice de réfraction 1,4388 à 25 °C. On identifie la fraction 2° ci-dessus comme étant constituée par du gamma-(N-N-di-2-carbométhoxyéthyl)aminopropyltriéthoxysilane :



Analyse pour C₁₇H₃₅NSiO₇ :

Calculé : C=51,9; H=8,9; N=3,1; Si=7,1;

Trouvé : C=51,5; H=8,4; N=3,5; Si=7,4.

L'analyse dans l'infra-rouge confirme la présence de bandes dues à la présence des groupes CH₃-, -CH₂-, -C-ester, -C-O-C-ester, =Si(CH₂)₃ et =SiOC₂H₅.



H₅. On n'observe aucune absorption due à des groupes NH ou -NH₂.

Exemple 2. — Réaction du gamma-aminopropyltriéthoxysilane avec l'acrylate d'éthyle. — Dans l'appareil décrit dans l'exemple 1, on charge 100 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, et 100,1 g d'acrylate d'éthyle. On agite le mélange pendant une heure, et pendant ce temps, la température

s'élève de 17 °C. On chauffe alors le mélange réactionnel jusqu'à 120 °C en 2 heures. En distillant au moyen d'une colonne à fractionner, sous pression réduite, on obtient diverses fractions du produit de la réaction. Une première fraction bouillant entre 64 °C (sous 1,2 mm de Hg) et 118 °C (sous 1,4 mm de Hg), $n_D^{25}=1,4179$ à 1,4300, pèse 12 g. A une température comprise entre 117 et 121 °C, sous une pression de 0,45 mm de Hg, on recueille 92,2 g d'une deuxième fraction, $n_D^{25}=1,4302$ que l'on identifie comme étant constituée par du gamma-(N-2-carbéthoxyéthyl)-amino-propyltriéthoxysilane :



Analyse pour $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{SiNO}_5$:

Calculé : C=52,3; H=9,7; Si=8,7; N=4,4;

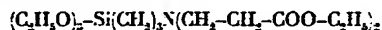
Trouvé : C=51,9; H=9,0; Si=9,2; N=4,4.

L'analyse dans l'infra-rouge confirme la présence des bandes dues à la présence de groupe -NH-, -C-ester, -C-O-C-ester, et $\equiv\text{SiO}-\text{C}_2\text{H}_5$. On n'observe

||

pas la présence de bandes correspondant à une non-saturation éthylénique, c'est-à-dire -C=C.

On recueille une troisième fraction représentant 26,8 g, bouillant entre 149 °C (sous 0,4 mm de Hg) et 166 °C (sous 0,45 mm de Hg); $n_D^{25}=1,4372$ à 1,4379. On caractérise cette fraction comme étant constituée par du gamma-N,N-di-2-carbéthoxyéthyl)aminopropyltriéthoxysilane :



Analyse pour $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{SiNO}_7$:

Calculé : C=54,2; H=9,3; Si=6,7; N=3,3;

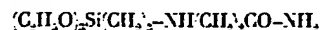
Trouvé : C=54,2; H=9,0; Si=7,1; N=3,3.

Le spectre dans l'infra-rouge ne révèle pas d'absorption due à des groupes -NH-, -NH₂, ou à une liaison -C=C-.

Exemple 3. — Réaction du gamma-aminopropyltriéthoxysilane avec l'acrylamide. — Dans l'appareil utilisé dans les exemples ci-dessus (1 et 2), on charge 110,7 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane et 39,1 g d'acrylamide, ajoutée par fractions de 5 g, tout en agitant sans arrêt le mélange réactionnel. On n'observe aucune élévation de température. On chauffe le mélange, c'est-à-dire la bouillie, jusqu'à 80 °C (à 56 °C le mélange réactionnel devient homogène). On maintient la température du mélange obtenu à 80 °C pendant 4 heures, tout en agitant continuellement. On distille le produit de la réaction, sous pression réduite, au moyen d'une colonne de fractionnement, jusqu'à recueillir une fraction s'élevant à 49,5 g. La fraction distille entre 85 et 192 °C, sous une pression de 1,5 à 2,5 mm de Hg; l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,4448 à 1,4521. Un échantillon prélevé pour analyser bout entre 85 et 160 °C, sous une pression comprise entre 1,5

et 2,3 mm de Hg; l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,4448.

L'analyse dans l'infra-rouge de cet échantillon analytique confirme la présence de bandes dues à l'existence de gamma-(N-2-amidoéthyl)aminopropyltriéthoxysilane.



Analyse pour $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{SiN}_2\text{O}_4$:

Calculé : C=49,4; H=9,6; Si=9,6; N=9,6;

Trouvé : C=49,3; H=10,5; Si=9,5; N=9,6.

Exemple 4. — Réaction du gamma-aminopropyltriéthoxysilane avec l'acrylonitrile. — Dans un ballon de 1.000 ml, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux, on charge 442,6 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, sous une atmosphère protectrice d'argon, et on refroidit à 5 °C, au moyen d'un bain de glace. Tout en agitant sans arrêt, on ajoute 213,4 g d'acrylonitrile goutte à goutte, à une vitesse telle que la température des réactifs se maintienne au-dessous de 30 °C. Au bout de 16 heures de repos, le produit de la réaction se présente sous forme d'un produit limpide et incolore comme de l'eau, pesant 655 g, et dont l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,4331. On distille sous pression réduite, au moyen d'une colonne de fractionnement, une partie de ce produit, c'est-à-dire 327,4 g. On isole trois fractions, dont les caractéristiques sont les suivantes : 1° 30,4 g; bout entre 119 et 132 °C sous 0,7 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4350$; 2° 210,6 g; bout entre 127 et 132 °C, sous 0,6 à 0,7 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4351$; 3° 10,5 g; bout entre 122 à 128 °C, sous 0,65 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4531$. On identifie la fraction 2° ci-dessus comme étant du gamma-(N-2-cyanoéthyl)aminopropyltriéthoxysilane :



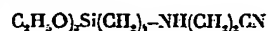
Azote calculé : 5,1 (par tirage).

Azote trouvé : 5,1 (par titrage).

L'analyse dans l'infra-rouge confirme la présence de bandes dues à des groupes -NH-, -CH₃, -CH₂, $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$, et -C \equiv N (non conjugué).

Exemple 5. — Réaction du delta-aminobutyltriéthoxysilane avec l'acrylonitrile. — En utilisant l'appareil décrit dans l'exemple 1, on charge 282,2 g de delta-aminobutyltriéthoxysilane et 66,3 g d'acrylonitrile; on agite continuellement le mélange obtenu, pendant une heure à température ambiante. Le spectre infra-rouge du produit de la réaction montre l'absorption due aux groupes -NH-, -C \equiv N, et $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$. On n'observe pas de bande correspondant à -C=C-. On distille ensuite sous vide le produit obtenu au moyen d'une colonne de fractionnement, et l'on obtient ainsi trois fractions. La première fraction (76,4 g) bout entre 56 et 127 °C, sous une pression de 0,4 à 0,5 mm de Hg; l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,4238 à 1,4352.

Une deuxième fraction (212,1 g) bout entre 128 et 135 °C, sous pression une de 0,3 à 0,4 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4370$. On démontre que cette fraction est constituée par du delta - (N - 2 - cyanoéthyl)aminobutyltriéthoxysilane :



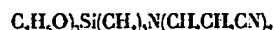
Microanalyse pour $C_{18}H_{28}SiN_2O_3$:

Calculé : C=54,1; H=9,8; Si=9,8; N=9,7;

Trouvé : C=52,5; H=10,4; Si=10,0; N=9,7.

L'analyse dans l'infra-rouge montre que ce produit possède des bandes -NH-; on n'observe pas de bandes -NH₂.

On isole 19,6 g d'une troisième fraction, bouillant entre 172 et 210 °C, sous 0,52 à 0,98 mm de Hg; l'indice de réfraction à 25 °C est de 1,4484. Ce produit est constitué par du delta - (N,N - di - 2 - cyanoéthyl)aminobutyltriéthoxysilane :



Analyse pour $C_{18}H_{28}SiN_2O_3$:

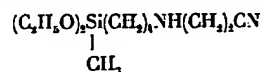
Calculé : C=56,4; H=9,1; Si=8,2; N=12,2;

Trouvé : C=54,9; H=9,4; Si=9,4; N=11,7.

L'analyse dans l'infra-rouge montre de fortes bandes correspondant à -C≡N, et pas de bandes correspondant à -NH-.

Exemple 6. — Réaction du delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane avec l'acrylonitrile. — Dans un ballon de 1.000 ml équipé comme on l'a décrit dans l'exemple 4, on charge 205,3 g de delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane. On ajoute goutte à goutte, tout en agitant constamment la solution, 106,2 g d'acrylonitrile. Au cours de cette addition, faite goutte à goutte, la température s'élève de 25 °C à 48 °C et on agite la solution pendant 2 heures de plus à cette même température. On laisse reposer la solution pendant 2 heures à température ordinaire, puis on distille sous pression réduite le produit de réaction obtenu, à l'aide d'une colonne de fractionnement. On obtient trois fractions, à savoir : 1^o 50,7 g bouillant entre 64 et 115 °C, sous une pression de 0,90 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4209$ à 1,4210; 2^o 165,9 g avec un point d'ébullition de 115 à 116 °C, sous une pression de 0,90 mm de Hg; $n_D^{25}=1,4423$, et 3^o 9,7 g bouillant entre 183 et 184 °C, sous une pression de 0,89 mm de mercure; $n_D^{25}=1,4518$.

On identifie la fraction 2^o comme étant du delta - (N - 2 - cyanoéthoxy)butylméthyl-diéthoxysilane :



Microanalyse pour $C_{12}H_{26}SiN_2O_2$:

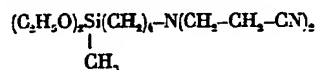
Calculé : C=55,8; H=10,1; N=10,8; Si=10,9;

Trouvé : C=54,1; H=10,8; N=10,9; Si=10,7.

Le spectre dans l'infra-rouge confirme la présence

de groupes -NH-, -C≡N, $\equiv SiCH_3$ et $\equiv SiOC_2H_5$. Pas de bandes correspondant à -C=C.

On démontre que la fraction 3^o ci-dessus est constituée par du delta - (N,N - di - 2 - cyanoéthyl)aminobutylméthyl-diéthoxysilane :



Analyse pour $C_{18}H_{28}SiN_2O_2$:

Calculé : C=57,8; H=9,4; N=13,5; Si=9,0;

Trouvé : C=56,1; H=10,1; N=12,2; Si=10,2

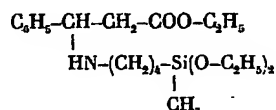
Exemple 7. — Réaction du delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane avec le cinnamate d'éthyle. — Dans l'appareil décrit dans l'exemple 1, on charge 102,7 g de delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane et 88,1 g de cinnamate d'éthyle. On agite le mélange obtenu pendant 1 heure à température ambiante pendant 16 heures. En chauffant ce mélange jusqu'à 180 °C, il apparaît une coloration orangée. En distillant sous pression réduite, avec une colonne de fractionnement, on obtient une fraction de 10,7 g de delta - N - 1-phényl - 2 - carbéthoxyéthyl - aminobutylméthyl diéthoxysilane, bouillant entre 152 et 162 °C, sous 0,5 mm de mercure; indice de réfraction à 25 °C=1,4776.

Analyse pour $C_{20}H_{30}SiNO_4$:

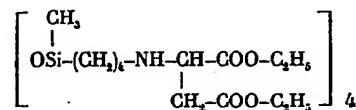
Calculé : C=63,0; H=9,2; Si=7,4; N=3,7;

Trouvé : C=62,4; H=10,4; Si=8,1; N=4,0.

La structure du produit est en outre confirmée par l'analyse dans l'infra-rouge, et on l'identifie comme étant :



Exemple 8. — Réaction du tétramère cyclique de la delta-aminobutylméthylsilicone avec le maléate de diéthyle. — Dans l'appareil décrit dans l'exemple 1, on charge 102,7 g de tétramère cyclique de la delta-aminobutylméthylsilicone, et 86,1 g de maléate de diéthyle. La température du mélange réactionnel s'élève à 85 °C. On ne peut pas distiller le produit de la réaction, mais on le rectifie sous 1,0 mm de pression jusqu'à 150 °C, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 20,0 g de distillat dans le collecteur refroidi. On identifie le résidu, une huile visqueuse, comme étant le tétramère cyclique du delta - (N - 1,2 - dicarbéthoxyéthyl)aminobutylméthylsiloxane.



Analyse pour le motif de delta - (N - 1,2 - dicarbéthoxyéthyl)aminobutylméthylsiloxane :

[1.184.198]

— 8 —

Calculé : C=51,5; H=8,3; Si=9,3; N=4,5;

Trouvé : C=48,3; H=10,3; Si=13,2; N=6,3.

Le spectre dans l'infra-rouge confirme la présence de fortes bandes dues aux groupes -NH-, -C-ester,



$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ cyclique, et $\equiv\text{Si-CH}_3$.

Exemple 9. — Réaction d'une huile de diméthylsilicone (P.M.=1.000), modifiée par 10 % en poids de motifs delta-aminobutylméthylsiloxo, avec l'acrylate de méthyle. — Dans un flacon de 500 cm³, on charge 100 g d'une huile de diméthylsiloxane bloquée en position terminale par des groupes triméthylsiloxo (P.M.=1.000), renfermant 10 % en poids de motifs delta-aminobutylméthylsiloxo, et 6,55 g d'acrylate de méthyle. On laisse le mélange reposer pendant 16 heures. L'huile obtenue, une huile de diméthylsiloxane bloquée en position terminale par des groupes tri-méthylsiloxo, renfermant des motifs de delta-(N-2-carbométhoxyéthyl)-aminobutylméthylsiloxane, a un indice de réfraction de 1,4094 à 25 °C. Le spectre dans l'infra-rouge confirme la présence de groupes -NH-, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ linéaires, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ et $\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Exemple 10. — Réaction d'une huile de diméthylsilicone (P.M. = 1.000), renfermant 10 % en poids de motifs delta-aminobutylméthylsiloxo, avec l'acrylate d'éthyle. — On utilise l'appareil décrit dans l'exemple 1, et on y charge 200 g d'huile de silicone bloquée en position terminale par des groupes triméthylsiloxo (P.M. = 1.000), renfermant 10 % en poids de motifs delta-aminobutylméthylsiloxo, et 22,2 g d'acrylate d'éthyle. On agite le mélange pendant 1 heure à une température maxima de 110 °C. On fait barbotter l'huile obtenue, sous pression réduite, la température de récipient s'élevant jusqu'à 100 °C. Le produit, une huile de diméthylsiloxane bloquée en position terminale par des groupes triméthylsiloxo, renfermant des motifs de gamma-(N-2-carbéthoxyéthyl)aminobutylméthylsiloxane, a une viscosité de 40 centipoises, et un indice de réfraction à 25 °C de 1,4122.

Microanalyse : Pour cent d'azote déterminé par titrage :

Calculé : 1,27;

Trouvé : 1,29.

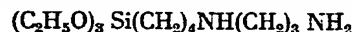
L'analyse dans l'infra-rouge confirme la présence de groupes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ linéaires, -C-ester,



et -NH-. L'huile est soluble dans le benzène et l'éthanol et insoluble dans l'eau.

Exemple 11. — Réduction de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}$, pour préparer $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. — Dans un autoclave à bascule, en acier, de 300 cm³ on charge 145 g de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (préparé dans l'exemple 5), et on balaye ensuite l'autoclave avec de l'argon.

On ajoute alors 8 g de nickel de Raney, et on introduit de l'ammoniac, jusqu'à ce que la pression atteigne 7 kg/cm². L'introduction de l'hydrogène à 25 °C fait monter la pression dans l'autoclave jusqu'à 105 kg/cm² et on chauffe l'autoclave jusqu'à 120 °C en 5 heures. On poursuit la réaction pendant 17 heures. La chute totale de pression de l'hydrogène est de 148,4 kg/cm². On refroidit alors l'autoclave à 25 °C; la pression est alors de 49 kg/cm², et on examine le contenu de l'autoclave. Comme la réduction est incomplète (déterminé par titrage du produit avec de l'HCl normal), on filtre le produit de réaction liquide, on ajoute 8,0 g de nickel bis (cyclopentadiényle), et on recommence l'opération de réduction ci-dessus, c'est-à-dire que l'on ajoute de l'ammoniac (7 kg/cm²) et de l'hydrogène (pression totale 105 kg/cm²) comme ci-dessus, et on chauffe l'autoclave à 132 °C pendant 2 heures, et à 142 °C pendant 18 heures. On obtient un produit liquide brun, que l'on filtre. Une tentative de distillation sous pression réduite de ce produit montre qu'il y a décomposition; en conséquence, on rectifie le produit sous une pression de 1,0 mm de Hg, la température dans le ballon montant jusqu'à 165 °C. Le produit brun rectifié est du delta-(N-3-amino-propyl)aminobutyltriéthoxysilane,



Analyse pour $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiN}_2\text{O}_3$:

Calculé : C = 53,4 H = 11,0 Si = 9,6 N = 9,6;

Trouvé : C = 53,2 H = 11,1 Si = 10,4 N = 9,5 (titré).

Exemple 12. — Réduction de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4$

$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, pour obtenir $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4$

$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. — On réduit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4$

$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 11, en utilisant une charge de 75 g. On ajoute 75 g d'éthanol comme solvant, et on introduit de l'ammoniac jusqu'à ce que la pression dans l'autoclave soit de 17,5 kg/cm² à 250 °C. On utilise comme catalyseur 8,0 g de nickel de Raney. On réduit à une température de 130-132 °C, en 15 heures. On retire le produit de l'autoclave, et on le rectifie sous une pression réduite de 1,0 mm de Hg, la température maximum dans le ballon étant de 100 °C. Le résidu, constitué par du delta-(N,N-di-3-aminopropyl)aminobutylméthyl-diéthylsiloxane, pèse 55,5 g.

Analyse pour $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiN}_2\text{O}_2$:

Calculé : C = 54,9 H = 11,5 Si = 10,7 N = 10,7;

Trouvé : C = 53,2 H = 12,9 Si = 12,2 N = 10,0.

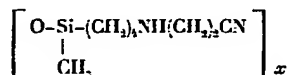
Le spectre infra-rouge confirme la présence de groupes -NH_2 , =SiCH_3 et $\text{=SiOC}_2\text{H}_5$. On ne remarque pas de bandes correspondant à $\text{-C}\equiv\text{N}$.

Exemple 13. — Hydrolyse de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COO-CH}_3$ pour former : $\text{O}_3/2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$.

Dans un ballon de 100 ml, on charge 32,0 g de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COO-CH}_3$. On refroidit ce produit dans un bain de glace, et on ajoute un mélange de 18 g d'eau et de 15 ml d'acide chlorhydrique concentré tout en agitant au moyen d'un courant d'argon traversant la solution obtenue. On ne laisse pas la température dépasser 33 °C. On chasse par distillation l'eau et l'alcool du produit liquide, avec une température dans le ballon allant jusqu'à 100 °C (bain d'eau chaude) et sous une pression de 1 à 5 mm de Hg, pendant 2 heures. Le produit est une résine blanche, le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)aminopropylpolysiloxane, et pèse 24,7 g.

Exemple 14. — Hydrolyse de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4$

$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, pour préparer :



Dans un ballon de 200 cm³, on charge 75,0 g de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$.

CH_3

On ajoute 36 ml d'eau, tout en faisant tourbillonner le contenu du ballon. Le mélange obtenu n'est pas homogène, et on ne remarque pas d'effet thermique au cours du mélange. On chauffe le mélange au reflux pendant 1 heure, au cours de laquelle le contenu devient un liquide homogène et incolore. On rectifie le produit liquide jusqu'à une température de 205 °C dans le ballon, sous atmosphère d'argon et l'on obtient ainsi un résidu huileux homogène jaune pâle. On rectifie à nouveau le résidu jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 149 °C en 25 minutes; on obtient ainsi 53,5 g de delta-(N-2-cyanoéthyl)aminobutylméthylpolysiloxane, liquide jaune pâle dont les caractéristiques sont les suivantes : $n_D^{20} = 1,4772$; viscosité à 25 °C = 1 810 cp; P. M. = 2 300.

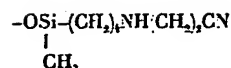
Microanalyse pour $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SiH}_2\text{O}$:

Calculé : Si = 15,2 N = 7,6 (par titrage);

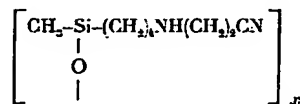
Trouvé : Si = 15,1 N = 7,4.

L'analyse dans l'infra-rouge de ce produit confirme la présence de groupes -NH- , $\text{-C}\equiv\text{N}$, =SiCH_3 , =Si-O-Si= , et $\text{=Si(CH}_2)_4\text{-}$.

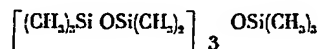
Exemple 15. — Préparation d'huile de diméthylsilicone (P.M. = 5.000) renfermant 10 % de motifs :



Dans l'appareil décrit dans l'exemple 1, on charge 30 g de :



(préparé dans l'exemple 14), 247,0 g de tétramère cyclique de diméthylsiloxane, et 23,0 g de :



On chauffe le mélange jusqu'à 158 °C, tout en agitant, et on ajoute 30 gouttes de silanolate de potassium (renfermant 70 parties par million de K) comme catalyseur. On laisse la solution homogène reposer pendant 16 heures à 158 °C. On refroidit alors le contenu au-dessous de 100 °C, et on ajoute 6 gouttes d'acide acétique, puis on agite pendant 10 minutes et procède à un barbotage sous atmosphère d'argon, à une température comprise entre 120 et 140 °C, sous une pression de 5,0 mm de Hg, et pendant 2 heures. Le produit une huile de polysiloxane bloqué en position terminale par des groupes triméthylsiloxo, renfermant des motifs delta-N-2-cyanoéthyl)aminobutylméthylsiloxane, une huile jaune clair, pèse 275 g, possède une viscosité de 103,7 cs, et un indice viscosité-température de 0,653.

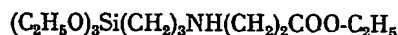
Microanalyse en pour cent :

Calculé : N = 0,83;

Trouvé : N = 0,94 (titrage).

Exemple 16. — Réaction de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COO-C}_2\text{H}_5$ avec du gel de silice pour former une résine de silicone chélatante.

On délaye 150 cm³ de gel de silice, passant au tamis de 3,36 mm, dans 350 cm³ d'eau, jusqu'à ce qu'il s'émiette en morceaux passant au tamis de 0,25 mm environ, puis on sèche pendant 1 heure à 110 °C. On met alors le gel de silice (0,25 mm) dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, et on ajoute 160 cm³ de toluène renfermant 10 g de :



On agite le mélange et on le chauffe jusqu'à une température de 90 à 100 °C environ, pendant 15 minutes. On refroidit alors le produit, on le filtre, on le lave avec de l'éther de pétrole, et on le chauffe dans une étuve à air à 110 °C, pendant 1 heure. Le titrage avec HCl normal montre que 85 % du silane avait été absorbé par le gel de silice. On charge alors 98 g du gel de silice traité, dans un vase contenant 125 cm³ d'eau et de 0,1 à 0,2 g de potasse caus-

tique, puis on agite à 90 °C pendant 1 heure. On laisse alors reposer le contenu pendant 1 heure à température ambiante. On récupère le gel de silice traité en lavant à l'eau et à l'acétone, et en séchant un court moment à l'air. On verse 60 g de ce produit dans une colonne verticale en verre, mesurant 25 mm de diamètre et 600 mm de longueur, et on ajoute de l'eau. On fait passer lentement dans la colonne 5 cm³ d'acétate cuprique aqueux 0,1 N, puis ensuite une grande quantité d'eau. Le cuivre est adsorbé et forme une zone bleue dans le garnissage de gel de silice et de silicone. En poursuivant le lavage à l'eau, on n'enlève pas le cuivre. L'adsorption est quantitative, car l'essai à l'ammoniaque ne permet pas de déceler de cuivre dans l'éluat. C'est au voisinage du sommet de la colonne que la coloration est le plus intense. On fait alors passer dans la colonne de l'acide acétique concentré, ce qui élimine quantitativement le cuivre du garnissage gel de silice-silicone, en donnant un éluat bleu. On lave alors la colonne à l'eau jusqu'à ce que la réaction au papier tournesol montre que l'éluat est à peine acide. On ajoute de nouveau dans la colonne de l'acétate de cuivre en solution aqueuse, en quantité égale à la précédente, et on recommence l'opération. L'adsorption du cuivre sur le gel de silice est à nouveau quantitative.

A titre de témoin, on traite une colonne garnie uniquement de gel de silice avec une solution aqueuse d'acétate cuprique, dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus pour le gel de silice traité aux silicones. Le cuivre n'est pas adsorbé.

On fait passer 5 cm³ d'une solution aqueuse 0,1 N d'acétate de nickel dans une colonne renfermant du gel de silice traité aux silicones, dans des conditions semblables à celles utilisées ci-dessus pour l'adsorption du cuivre. L'adsorption du nickel est quantitative, et des lavages à l'eau répétés ne permettent pas de révéler la présence de nickel dans l'éluat.

Exemple 17. — Flocculation d'argile par $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. — On essaie les composés :



comme agents flocculants ou dipeptisants pour l'argile, de la manière suivante : dans un tube à essais, on ajoute 10 cm³ d'eau, 0,3 g d'une argile brune, et le composé (I) ci-dessus. On agite vigoureusement le tube à essais, et on laisse l'argile se déposer. On répète ces opérations pour le composé (II). On fait simultanément un essai témoin, c'est-à-dire sans addition de silicone. On juge de l'efficacité de l'additif à la fois par le degré de flocculation et

par la rapidité de décantation des particules d'argile. Les essais montrent que le composé (I) floccule efficacement les particules d'argile, et augmente la vitesse de décantation des particules par rapport à l'échantillon témoin. Le composé (II) n'est pas aussi remarquable que le composé (I), mais fait preuve de propriétés flocculantes convenables.

RÉSUMÉ

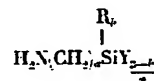
A. Procédé de production de composés organiques du silicium, renfermant un groupe amino substitué lié à un atome de silicium par une liaison polyméthylénique comprenant au moins trois atomes de carbone, procédé caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons :

1° On mélange un composé aminoalkylé du silicium, renfermant le groupe réactif :

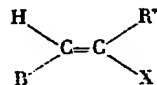


dans lequel a est un nombre entier au moins égal à 3, avec un composé organique à non-saturation oléfinique en position alpha-béta, et on fait réagir le composé aminoalkylé du silicium et le composé organique non saturé dans des conditions telles qu'il se produise le composé organique du silicium amino-substitué désiré;

2° On mélange un aminoalkylsilane représenté par la formule :



dans lequel R est un radical alkyle ou aryle; Y est un radical alkoxy; a est un nombre entier au moins égal à 3; et b est un nombre entier compris entre 0 et 2, avec au moins un équivalent molaire d'un composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta, représenté par la formule :

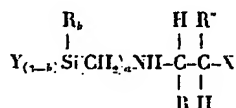


dans laquelle B est un atome d'hydrogène ou un groupe organique fonctionnel, ou un radical alkyle ou aryle; R' est de l'hydrogène ou un radical alkyle; et X est un groupe organique fonctionnel tel qu'un radical nitrile ou un radical carbonyle substitué représenté par la formule :

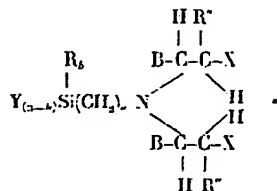


dans laquelle D est un atome d'hydrogène ou un radical alkyl, aryl, alkoxy ou amino; et on fait réagir les-dits aminoalkylsilane et le composé à non-

saturation oléfinique en position alpha-béta, avec production d'un silane représenté par la formule :

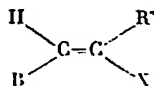


ou bien :



dans laquelle Y, R, R', B, X, a et b ont les mêmes significations que ci-dessus;

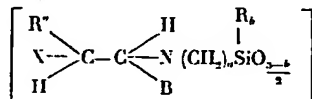
3° On mélange un amino-alkylpolysilane avec au moins un équivalent molaire d'un composé à non saturation oléfinique en alpha-béta, représenté par la formule :



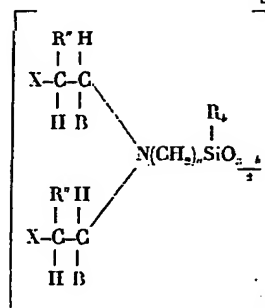
dans laquelle R' est de l'hydrogène ou un radical alkyle; B est de l'hydrogène, un groupe organique fonctionnel, ou un radical alkyle ou aryle; et X est un radical nitrile ou un radical carbonyle substitué représenté par la formule :



dans laquelle D est de l'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, alkoxy, aryloxy ou amino; et on fait réagir ledit aminoalkylpolysiloxane et ledit composé à non saturation oléfinique en position alpha-béta, avec formation d'un polymère ou d'un copolymère de siloxane, renfermant les motifs siloxane représentés par l'une ou l'autre des formules :



ou bien :



dans lesquelles R', B, X et D ont les significations indiquées plus haut; R est un radical alkyle ou aryle; a est un nombre entier au moins égal à 3; et b est un nombre entier compris entre 0 et 2;

4° On hydrolyse et on condense le silane amino substitué avec production d'un polysiloxane correspondant;

5° Le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est l'un quelconque des suivants : l'acrylate de méthyle, l'acrylamide, l'acrylonitrile, le cinnamate d'éthyle, ou le maléate de diéthyle;

6° Le composé aminoalkylé du silicium est le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est du méthacrylate de méthyle, et le composé organique du silicium obtenu est le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

7° Le composé aminoalkylé du silicium est le gamma-amino-propyltriéthoxysilane, le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est l'acrylamide, et le composé organique du silicium obtenu est le gamma-(N-2-amidoéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

8° Le composé aminoalkylé du silicium est le gamma-amino-propyltriéthoxysilane, le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est le méthacrylate de méthyle, et le composé organique du silicium obtenu est le gamma-(N,N-di-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

9° Le composé aminoalkylé du silicium est le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le composé à non saturation oléfinique en position alpha-béta est l'acrylonitrile, et le composé organique du silicium obtenu est le gamma-(N-2-cyanoéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

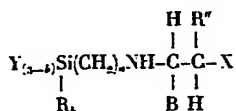
10° Le composé aminoalkylé du silicium est le tétramère cyclique de la delta-aminobutylméthylsilicone, le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est le maléate de diéthyle, et le composé organique du silicium obtenu est le tétramère cyclique du delta-(N-1,2-dicarbéthoxyéthyl)-aminobutylméthylsiloxane;

11° Le composé aminoalkylé du silicium est une huile de diméthylsilicone modifiée par des

motifs delta-aminobutylméthylsiloxo, le composé à non-saturation oléfinique en position alpha-béta est l'acrylate d'éthyle, et le composé organique du silicium obtenu est du diméthylsiloxane renfermant des motifs de delta-(N-2-carboéthoxyéthyl)-aminobutylsiloxane.

B. A titre de produits industriels nouveaux :

12° Un silane d'organosilicium représenté par la formule :

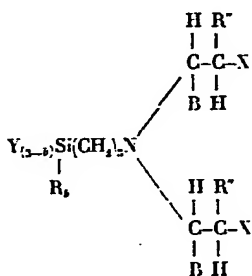


dans laquelle R est un radical alkyle ou aryle; Y est un radical alkoxy; B est de l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un groupe organique fonctionnel; X est un radical nitrile, ou un radical carbonyle substitué, tel que représenté par la formule :



dans laquelle D est de l'hydrogène, ou un radical alkyle, ou aryle, alkoxy, aryloxy, ou amino; R' est de l'hydrogène ou un radical alkyle; a est un nombre entier au moins égal à 3; et b est un nombre entier compris entre 0 et 2;

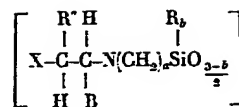
13° Un silane d'organosilicium représenté par la formule :



dans laquelle R est un radical alkyle ou aryle; Y est un radical alkoxy; B est de l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle, ou un groupe organique fonctionnel; X est un radical nitrile, ou un radical carbonyle substitué représenté par la formule :



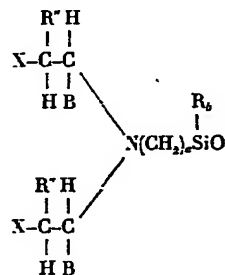
14° Un polymère de siloxane ou un copolymère de siloxane renfermant des motifs représentés par la formule de structure :



dans laquelle R est un radical alkyle ou aryle; B est de l'hydrogène, ou un radical alkyle ou aryle, ou un groupe organique fonctionnel; X est un radical nitrile, ou un radical carbonyle substitué, tel que représenté par la formule :



15° Un polymère de siloxane ou un copolymère de siloxane renfermant des motifs représentés par la formule de structure :



dans laquelle R est un radical alkyle ou aryle; B est de l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle, ou un groupe organique fonctionnel; X est un radical nitrile, ou un radical carbonyle substitué, tel que représenté par la formule :



16° Le gamma-(N-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

17° Le gamma-(N,N-di-2-carbométhoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

18° Le gamma-(N-2-carbéthoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

19° Le gamma-(N,N-di-2-carbéthoxyéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

20° Le gamma-(N-2-amidoéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

21° Le gamma-(N-2-cyanoéthyl)-aminopropyltriéthoxysilane;

22° Le delta-(N-2-cyanoéthyl)-aminobutyltriéthoxysilane;

23° Le delta-(N,N-di-2-cyanoéthyl)-aminobutyltriéthoxysilane;

24° Le delta-(N-2-cyanoéthyl)-butylméthyl-diéthoxysilane;

25° Le delta-(N,N-di-2-cyanoéthyl)-aminobutylméthyl-diéthoxysilane;

26° Le delta-(N-1-phényl-2-carbéthoxyéthyl)-aminobutylméthyl-diéthoxysilane;

27° Le tétramère cyclique du delta-(N-1,2-dicarbéthoxyéthyl)-aminobutylméthylsiloxane;

28° Une huile de diméthylsiloxane bloqué en position terminale par des groupes triméthylsiloxy, renfermant des motifs de delta-(N-2-carboéthoxyéthyl)-aminobutylméthylsiloxane;

29° Une huile de diméthylsiloxane bloqué en position terminale par des groupes triméthylsiloxy, renfermant des motifs de delta-(N-2-carboéthoxyéthyl)-aminobutylméthyl siloxane;

30° Le delta-(N-3-aminopropyl)-aminobutyltriéthoxysilane;

31° Le delta-(N-N-di-3-aminopropyl)-aminobutylméthyl-diéthoxysilane;

32° Le gamma-(N-2-carboéthoxyéthyl)-amino-propylpolysiloxane;

33° Le delta-(N-2-cyanoéthyl)-aminobutylméthylpolysiloxane;

34° Une huile de diméthylsiloxane bloqué en position terminale par des groupes triméthylsiloxy, renfermant des motifs de delta-(N-2-cyanoéthyl)-aminobutylméthylsiloxane.

Société dite :

UNION CARBIDE CORPORATION.

Par procuration :

SIMONNOT, RINGY & BLUNDELL.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SŁANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.